EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 29. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1980, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 29
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1980, № 2

УДК 535.338.41

В. ЛООРИТС

РЕЗОНАНС ФЕРМИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ: *E—e*-ПРОБЛЕМА

V. LOORITS. FERMI RESONANTS OPTILISTES SPEKTRITES: *E—e*-PROBLEEM

V. LOORITS. FERMI RESONANCE IN OPTICAL SPECTRA: *E—e*-PROBLEM

(Представил В. Хижняков)

1. Простейшей системой, в которой проявляется эффект Яна—Теллера, является система с двукратно вырожденным электронным состоянием, взаимодействующим с двукратно вырожденным колебанием. В гармоническом и линейном по взаимодействию приближениях колебательное движение такой системы описывается гамильтонианом [1]

$$H=H_L+H_{eL}, \tag{1}$$

где

$$\begin{gathered} H_L=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+\frac{1}{\xi}\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{1}{\xi^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)+\frac{1}{2}\xi^2, \\ H_{eL}=k\xi\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix}. \end{gathered} \tag{2}$$

Здесь ξ и φ — сферические нормальные координаты, а k — безразмерная константа электронно-колебательного взаимодействия.

Как известно, собственные состояния гамильтониана (1) можно классифицировать по собственным значениям псевдомомента

$$J=-i\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{3}$$

коммутирующего с гамильтонианом.

Общие для H и J собственные функции

$$H\psi=E\psi, \quad J\psi=j\psi \tag{4}$$

имеют вид

$$\psi=\begin{pmatrix} f(\xi)\,e^{i(j-1/2)\varphi} \\ g(\xi)\,e^{i(j+1/2)\varphi} \end{pmatrix}, \tag{5}$$

где $j=\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \ldots$.

Радиальные функции $f(\xi)$ и $g(\xi)$ определяются подстановкой (5) в (4):

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left\{-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}-\frac{1}{\xi}\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{(j-1/2)^2}{\xi^2}+\xi^2\right\}-E & k\xi \\ k\xi & \frac{1}{2}\left\{-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}-\frac{1}{\xi}\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{(j+1/2)^2}{\xi^2}+\xi^2\right\}-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f(\xi) \\ g(\xi) \end{pmatrix}=0. \qquad (6)$$

Если в качестве базисных функций выбрать радиальные функции кругового осциллятора, получается уравнение с трехдиагональной матрицей [1]:

$$\begin{vmatrix} j+1/2-E & \sqrt{(2j+1)D} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{(2j+1)D} & j+3/2-E & \sqrt{2D} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2D} & j+5/2-E & \sqrt{(2j+3)D} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{(2j+3)D} & j+7/2-E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}\begin{vmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \dots \end{vmatrix}=0. \qquad (7)$$

Здесь $j>0$, $D=k^2/2$, а $c_0, c_2, c_4, \dots$ и $c_1, c_3, c_5, \dots$ — коэффициенты разложения соответственно $f(\xi)$ и $g(\xi)$ по радиальным функциям H_L.

Отметим, что уровни H двукратно вырождены (крамерсовы дублеты), так как собственная функция

$$\psi=\begin{pmatrix} g(\xi)\,e^{i(-j-1/2)\varphi} \\ f(\xi)\,e^{i(-j+1/2)\varphi} \end{pmatrix} \qquad (8)$$

ведет к тому же радиальному уравнению (6).

2. Перейдем теперь к рассмотрению электронно-колебательного перехода из невырожденного электронного состояния с колебательным гамильтонианом H_L в двукратно вырожденное с колебательным гамильтонианом H. При нулевой температуре все переходы исходят только из основного колебательного состояния ($E=1$) кругового осциллятора. В этом случае форма оптического спектра дается простым выражением

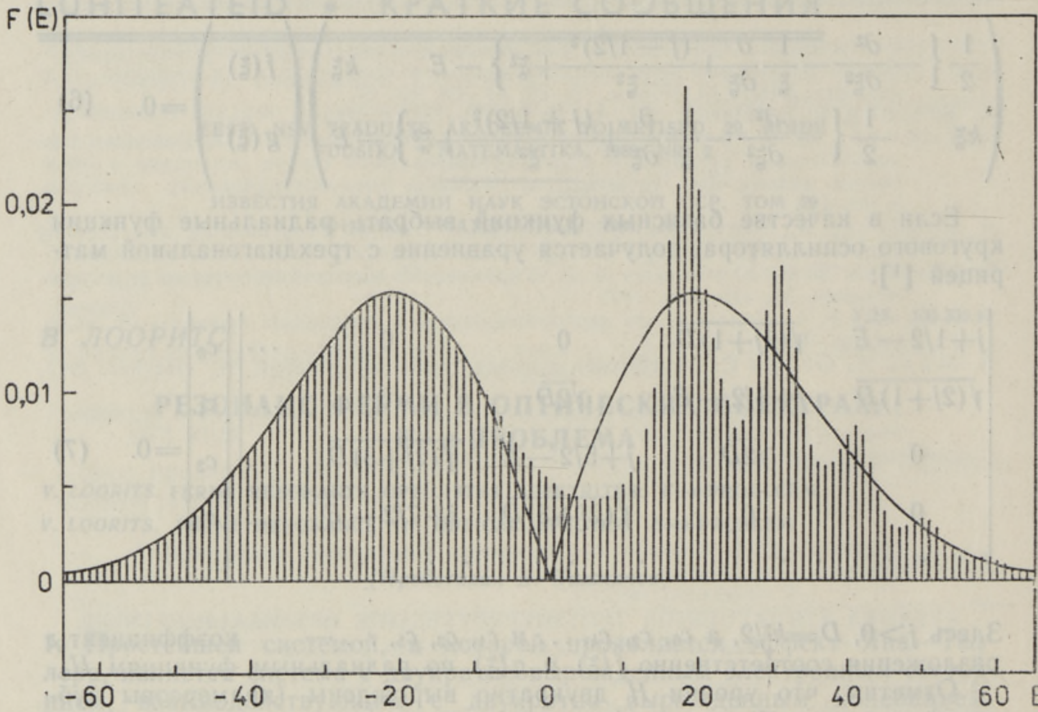
$$F(E)=\sum_{\nu}|c_{0\nu}|^2\,\delta(E-E_\nu+1), \qquad (9)$$

где индекс ν нумерует все нетривиальные решения уравнения (7) при $j=1/2$. Следовательно, мы можем ограничиться вычислением лишь одной компоненты c_0 всех собственных векторов одной трехдиагональной матрицы.

Благодаря этому требуемые ресурсы ЭВМ остаются в разумных пределах при учете нескольких тысяч колебательных состояний H_L, что, в свою очередь, позволяет работать со значениями D до нескольких сотен.

Отметим, что расчеты спектров при таких больших значениях D ранее не проводились. Однако такие расчеты представляют интерес для исследования перехода к полуклассическому пределу. Последнее, как известно, дается выражением

$$F^0(E)=\frac{|E|}{2D}\,e^{-E^2/2D}. \qquad (10)$$



Квантовый (линейчатый) и полуклассический (сплошной) оптические спектры при $T=0$ и $D=400$.

Численные расчеты были проведены на ЭВМ М4030 с использованием QL-метода со сдвигом (легкая модификация алгоритма $tq\,l2$ [2]). При этом количество элементарных вращений оказалось чуть меньше N^2, где N — порядок матрицы, а время выполнения одного вращения около 2 *мсек*. В итоге за час удалось вычислить спектр с учетом тысячи колебательных состояний H_L. Требуемая для массивов память благодаря трехдиагональности и нулевой температуре пропорциональна N.

Вычисленный при $D=400$ спектр показан на рисунке. Для сравнения там же приведен и полуклассический результат. Как известно, огибающая линейчатого спектра синглет-синглетного перехода уже при $D=5$ близка к полуклассической форме (кривая Гаусса). В данной модели, несмотря на гораздо большее значение D, вычисленный спектр явно отличается от полуклассического наличием четких колебаний интенсивностей линий в области $E>0$.

3. Природа отмеченных колебаний может быть понята на языке адиабатических потенциалов, если принять в учет перепутывание колебательных состояний близких энергий, принадлежащих к разным электронным состояниям, т. е. резонанс Ферми. Покажем это.

Подстановкой

$$\begin{pmatrix} f(\xi) \\ g(\xi) \end{pmatrix} = \xi^{-1/2} \begin{pmatrix} F(\xi) \\ G(\xi) \end{pmatrix} \qquad (11)$$

уравнение (6) приводится к уравнению одномерного движения

$$(T+U-E)\begin{pmatrix} F(\xi) \\ G(\xi) \end{pmatrix}=0 \tag{12}$$

с операторами кинетической и потенциальной энергии:

$$T=-\frac{1}{2}\frac{d^2}{d\xi^2},$$
$$U=\frac{1}{2}\xi^2+\frac{j^2}{2\xi^2}+\begin{pmatrix} -\frac{j}{2\xi^2} & k\xi \\ k\xi & \frac{j}{2\xi^2} \end{pmatrix}. \tag{13}$$

Перейдем в адиабатическое представление, диагонализующее U:

$$\tilde{U}=OUO^{\mathrm{T}}=\frac{1}{2}\xi^2+\frac{j^2}{2\xi^2}+\sqrt{\left(\frac{j}{2\xi}\right)^2+(k\xi)^2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{14}$$

Здесь

$$O=\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}, \tag{15}$$

и

$$\alpha=-1/2\,\mathrm{Arctan}\,2k\xi^3/j. \tag{16}$$

Оператор кинетической энергии преобразуется к виду

$$\tilde{T}=OTO^{\mathrm{T}}=-\frac{1}{2}\frac{d^2}{d\xi^2}+\frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{d\xi}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{d}{d\xi}\frac{d\alpha}{d\xi}+\frac{d\alpha}{d\xi}\frac{d}{d\xi}\right)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{17}$$

Таким образом, в адиабатическом представлении колебательный гамильтониан эквивалентной одномерной задачи можно представить в виде суммы трех частей — кинетической, потенциальной и перепутывающей:

$$\tilde{T}+\tilde{U}=T+W+K. \tag{18}$$

Здесь

$$W=\frac{1}{2}\xi^2+\frac{j^2}{2\xi^2}+\frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{d\xi}\right)^2+\sqrt{\left(\frac{j}{2\xi^2}\right)^2+(k\xi)^2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$
$$K=\frac{1}{2}\left(\frac{d}{d\xi}\frac{d\alpha}{d\xi}+\frac{d\alpha}{d\xi}\frac{d}{d\xi}\right)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{19}$$

а

$$\frac{d\alpha}{d\xi}=-\frac{3jk\xi^2}{j^2+(2k\xi^3)^2}. \tag{20}$$

Рассмотрим $T+W$ как невозмущенный гамильтониан (адиабатическое приближение), а K как возмущение (оператор неадиабатичности). В области $E<0$ переход происходит на высокие уровни нижнего потенциала. Поэтому поведение спектра там хорошо описывается полуклассическим выражением. В области $E>0$ расположены низшие уровни верхнего потенциала, вероятность перехода на которые из основного колебательного состояния H_L велика. Переходы же на уровни нижнего потенциала в этой области в адиабатическом приближении практически отсутствуют. Однако оператор неадиабатичности приводит к перепутыванию уровней верхнего и нижнего потенциалов. Поскольку кванты верхнего состояния гораздо больше квантов нижнего, то каждый из первых перепутывается с целым набором вторых, причем величина перепутывания растет с уменьшением расстояния между перепутываемыми уровнями — резонанс Ферми. Поэтому вместо сильных редких линий в спектре наблюдаются группы линий, положение которых примерно соответствует положению уровней верхнего адиабатического потенциала.

4. В заключение отметим, что аналогичная осцилляционная картина наблюдается в оптических спектрах, соответствующих электронно-колебательным переходам в два близлежащие электронные состояния, которые взаимодействуют между собой через колебания низкой симметрии [3]. По-видимому, проявление резонанса Ферми в виде осцилляций огибающей линейчатого оптического спектра является общим свойством систем с вырожденными или квазивырожденными электронными состояниями при сильном электронно-колебательном взаимодействии.

Автор признателен В. Хижнякову за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Longuet-Higgins, H. C., Öpik, U., Pryce, M. H. L., Sack, R. A., Proc. Roy. Soc., Ser. A, **244**, № 1, 1—16 (1958).
2. Wilkinson, J. H., Reinsch, C., Handbook for Automatic Computation, Linear Algebra, Springer-Verlag, New York—Heidelberg—Berlin, 1971. Перевод: Уилкинсон, Райнш, Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ, Линейная алгебра, М., «Машиностроение», 1976.
3. Лооритс В. А., Препринт F-11, Тарту, 1979.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/XII 1979